

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-123229

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月16日

G 03 C 1/71
C 08 G 77/04
G 03 C 5/16
G 03 F 7/10

3 2 3
N U A
3 0 5

7267-2H
6609-4J
7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 パターン形成用材料およびパターン形成方法

⑯ 特 願 昭62-282638

⑰ 出 願 昭62(1987)11月9日

⑱ 発 明 者 村 本 尚 裕 千葉県千葉市白旗1丁目4番地7-408

⑲ 発 明 者 峰 勝 利 千葉県市原市青葉台7丁目20番2号

⑳ 出 願 人 トーレ・シリコン株 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
式会社

11月 1989 年

1. 発明の名称

パターン形成用材料およびパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

1 式SiO₂で表わされるシロキサン単位と少なくとも一種のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー線感応基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオルガノシロキサンを主剤とすることを特徴とする、パターン形成用材料。

2 ポリオルガノシロキサン分子中にSiO₂単位が10～90モル%含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成用材料。

3 ポリオルガノシロキサン分子中にSiが10～65重量%含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項または特許請求の範囲第2項記載のパターン形成用材料。

4 軟化温度が100℃以上であることを特徴と

する特許請求の範囲第1項記載のパターン形成用材料。

5 基板上に、一般式SiO₂で表わされるシロキサン単位と少なくとも一種のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー線感応基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオルガノシロキサンを主剤とするパターン形成材料の膜を形成し、ついでその所望の部分を選択的に高エネルギー線照射によって現像液に対して不溶化し、ついで未照射部分を現像液によって除去することを経とする、基板上にパターンを形成する方法。

6 基板上に有機高分子材層を設け、ついでその上に式SiO₂で表わされるシロキサン単位と少なくとも一種のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー線感応基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオルガノシロキサンを主剤とするパターン形成用材料層を設け、つ

いで高エネルギー線を所望のパターンに従って照射することにより現像液に対して不溶化し、ついで未照射部分を現像液を用いて除去することにより有機高分子材料層上にパターンを形成した後、このパターンをマスクとして、酸素イオンを用いるドライエッチングにより該ポリオルガノシロキサンに覆われていない部分の該有機高分子材料層を除去することの特徴とする、基板上にパターンを形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、基板上に所望のパターンを高精度に形成する為のネガ型パターン形成用材料に関し、特に、半導体装置等の製造時の微細加工において、下地有機物、例えば、有機絶縁物や多層レジスト法における有機平坦化層などをドライエッチング加工する際の耐性に優れたマスクとして好適なパターン形成用材料およびこのパターン形成用材料を使用してパターンを形成する方法に関する。

することは極めて困難であるし、基板の段差を反映してレジスト面が平坦でない場合には、照射電子線量の变化や散乱の影響を受け易くなる為、設計通りの微細なパターンを形成する為の制御が困難となる。そのためレジスト面を平坦化するには膜厚を厚くすることが必要となる。また、近年広く用いられているドライエッチングに対する耐性の観点からもレジスト膜厚をあまり薄くすることは望ましくない。

こうした相矛盾する要求を満たす方法として多層レジスト法が提案されている。これは例えば、3層構造の場合、第1層としての有機高分子材料層により基板を平坦化し、この上に中間層として酸素イオンエッチング耐性に優れた金属蒸着膜や二酸化ケイ素膜などの無機質層を形成し、さらにその上に、膜厚の薄いレジスト層を形成する。ついでこのレジスト層をパターン照射後現像し、得られたレジストパターンをマスクとして、ドライエッチングにより中間層を加工し、続いてこのパターン転写された中間層

〔従来技術〕

近年、IC、LSIなどの半導体装置の高密度化に伴ない、単位素子の微小化および配線パターン幅の減少化が進み、サブミクロンパターンが実用化の段階に入ろうとしている。このような微細パターンの形成には、従来のフォトリソグラフィに加え、より波長が短く解像性に優れた光源としてDeep UV、電子線、X線などを利用したリソグラフィも注目されている。このようなリソグラフィによりアスペクト比の高い高解像度の微細なレジストパターンを形成する為には、前方散乱や基板からの後方散乱などの影響が小さくなるようにレジスト膜厚は薄く、しかも均一でなければならない。しかしながら、レジスト塗布前に既に配線等が形成されている場合や、多層配線、3次元アレイ構造の素子等を形成する場合等のように、レジストパターンを形成することが必要な基板が平坦でないことも多く、こうした基板上に、ピンホール等の欠陥がなく、薄いレジスト層を形成

をマスクとして第1層の厚い有機高分子材料層を酸素イオンエッチングにより加工し、基板上に微細なパターンを得ている。なお、第3層のレジスト層はイオンエッチングの際除去される。

この3層レジスト法の利点は、第3層のレジスト層を薄くすることで超微細なパターンが得られ、また、第1層の有機高分子材料層にドライエッチング耐性に優れたものを用いることで、耐ドライエッチング性の優れたレジスト膜が得られることにある。

しかしながら、この方法は、工程数が大幅に増加するという欠点を有する。これに対して提案されているのが2層レジスト法である。2層レジスト法では有機高分子材料層の上に薄いレジスト層を置き、レジストパターンを形成後、それをマスクとして酸素プラズマにより有機高分子材料をエッチングする。この2層レジスト法の上層レジストは、酸素プラズマ耐性、すなわち、酸素イオンエッチング耐性にかなり優れていると同時に高感度および高解像性を有す

ることが必要とされ、酸素イオンエッチング耐性に優れたシリコン含有ポリマーに高感応性の感応基を導入したレジスト材料が提案されている(特開昭58-207041号、特開昭80-212766号、特開昭61-20032号)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、現在知られているシリコン含有レジストは、酸素イオンエッチング耐性が十分でないため、膜厚を厚くせざるを得ず、そのため解像度が低いという欠点を有する。

本発明の目的は、これら従来技術の問題点を解決すること、すなわち、酸素イオンエッチング耐性に優れたネガ型の高エネルギー線感応性のパターン形成用材料およびその材料を使用し、パターンを形成する方法を提供することにある。

〔問題点の解決手段とその作用〕

本願の第1発明は、高エネルギー線感応性のパターン形成用材料に関するものであって、式 $\text{SiO}_{x/2}$ で表わされるシロキサン単位と少なくと

イオンを用いるドライエッチングにより該高エネルギー線感応性のパターン形成用材料に覆われていない部分の該有機高分子材層を除去することを特徴とする基板上にパターンを形成する方法に関する。

本願第1発明に係るパターン形成用材料の必須構成単位である式 $\text{SiO}_{x/2}$ で示されるシロキサン単位は、該材料の酸素イオンエッチング耐性や軟化温度を向上させる為に重要であり、全構成シロキサン単位中に10～90モル%含まれることが好ましい。10モル%未満になると酸素イオンエッチング耐性が十分でなくなる傾向があり、軟化温度が常温以下になる傾向があり、90モル%を上回ると溶剤への溶解性が小さくなる傾向があるからである。

もう一つの必須構成単位であるオルガノシロキサン単位は、一般式 $\text{R}^1\text{SiO}_{x/2}$ で表わされるシロキサン単位、一般式 $\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{x/2}$ で表わされるシロキサン単位および $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{x/2}$ で表わされるシロキサン単位からなる群から少なくとも一

種類のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー線感応基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオルガノシロキサンを主剤とするパターン形成用材料に関する。

また、本願の第2の発明は、基板上に第1発明の高エネルギー線感応性パターン形成用材料の膜を形成し、ついでその所望の部分を選択的に高エネルギー線照射によって現像液に対して不溶化し、ついで未照射部分を現像液によって除去することを特徴とする基板上にパターンを形成する方法に関する。

そして本願の第3発明は、基板上に有機高分子材層を設け、ついでその上に第1発明の高エネルギー感応性のパターン形成用材料層を設け、ついで高エネルギー線を所望のパターンに従って照射することにより、現像液に対して不溶化し、ついで未照射部分を現像液を用いて除去することにより有機高分子材料層上にパターンを形成した後、このパターンをマスクとして酸素

種が選ばれる。ここで式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、水素、水酸基または一価の有機基である。一価の有機基としてメチル基、エチル基、ヘキシル基等のアルキル基；1-クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基等のハロアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基等のアリル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が例示される。分子中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は同一でも異なってもよいが、一分子中に含まれる $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 基のうち少なくとも一つは高エネルギー線感応性基でなければならない。高エネルギー線感応性基として、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基のような炭素数2以上のアルキル基；1-クロロメチル基、2-クロロエチル基、p-クロロフェニル基のようなハロ炭化水素基；ビニル基、アリル基のようなアルケニル基；3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリルアミドプロピル基、

3-メルカプトプロピル基、3-グリシシロキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-アミノプロピル基、3-(2-アミノエチル)アミノプロピル基、2-(p-アジドベンゾイロキシ)エチル基、3-(p-アジド-n-メチルベンゾイロキシ)プロピル基が例示され、照射する高エネルギー線の種類に応じて適当な基を任意に選択すればよい。分子中に2種類以上の反応性基を含んでもよい。また一分子中に含まれるR¹~R³の種類やその比率、各オルガノシロキサン単位間のモル比率なども特に限定されないが、軟化温度および酸素イオンエッチング耐性を高めるという観点からは、R²R³SiO_{2/3}単位は全構成シロキサン単位の30モル%以下であることが好ましく、ポリオルガノシロキサン分子中のSi含有量が10~65重量%になるようにR¹~R³の種類および各シロキサン単位のモル比を選択することが好ましい。

本発明における高エネルギー線としては、紫

p-ニトロフェノール、p-ニトロアニリン等の芳香族ニトロ化合物、2,4-ジエチルチオキサントン類のチオキサントン系化合物、アントラキノンのキノロン類化合物、5-ニトロアセフテンなどのアセナフテン類化合物等を挙げることができる。また、架橋剤としては、例えばエチレングリコールジ(メタアクリレート)、トリメチロールプロパントリ(メタアクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ(メタアクリレート)、N,N-メチレンビス(メタアクリルアミド)など多官能性アクリル化合物、および2,6-ジ-(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ジ-(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2-ジスルホン酸ナトリウム塩、4,4'-ジアジドカルコンなど芳香族ビスアジド化合物等を挙げることができる。

また、本発明のパターン形成用材料の取扱いは易さ向上および透過性、粘度および強度調整等

外線、遠紫外線、エキシマレーザー、電子線、イオンビーム、X線が例示される。アルケニル基やアクリル基を反応性基として有するパターン形成用材料を用いる場合には紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザーを光源として使用することが好ましく、この際、以下に示す様な増感剤および/または架橋剤等の添加剤を使用してもよい。増感剤としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、クロロフィル、メチレンブルー、エオシンY等の色素とP-トルエンスルフィン酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせた色素レッドックス系化合物、ジベンゾチアゾイルジスルフィド等の含硫黄化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、ベンゾフェノン、ミヒラケトン等の芳香族カルボニル化合物、p-(N,N-ジメチルアミノ)安息酸イソアミルエステル等のアミノ安息香酸エステル類、ニトロベンゼン、

の目的で、充填剤や染料等を少量添加してもよい。また本発明のパターン形成用材料は、常温では固体であり、SiO_{2/3}構造を有するにもかかわらず、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサンの炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類；酢酸イソアミル、酢酸プロピル等の酢酸エステル類；クロロホルム；エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類等多くの溶剤に可溶である為、これら溶剤を単独あるいは混合系で使用して溶解し、基板上にスピンコートすると基板表面に均一な薄膜を形成することができる。また、この優れた溶解性により、塗布薄膜あるいは現像薄膜を幅広く選択できるため、下地基材に応じて、溶剤を使い分けことが容易である。

第3発明において、下層として使用される有機高分子材料は、フェノールノラック系や環

化ゴム系などの一般的に広く用いられている有機レジストやポリイミド樹脂など、酸素イオンエッチングにより除去することのできるものであれば特に限定されないが、酸素エッチングレートが大きく、 CF_4 などハロゲン系ガスイオンエッチングレートが小さく、耐熱性の高いものであることが好ましい。更には、ストリーションやクラックを生ずることなく $1.5\mu m$ 以上の厚塗りが可能であり、第1発明のパターン形成用材料をパターンニングする為の照射光に対する吸収率の高い有機系高分子であることが好ましい。

また、第1発明のパターン形成用材料をパターン照射液に行う現像方法は、スプレー法、ディップ法等いずれの方法でもよく、現像液も該材料が溶解するものであれば特に限定されない。現像液としては低級アルコール（例えば、エタノール、イソプロピルアルコール）、ケトン（例えば、MIBK）、低級アルカン（例えば、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン）、芳香族炭化水

素（例えば、トルエン、キシレン）が例示される。現像時の影響によるパターン変形を防止するため、現像操作は迅速に行うことが好ましく、また、必要に応じて適当な溶剤でリンスを行ってもよく、その後乾燥する為のポストベークは行っても行わなくてもよい。

本願第1発明のパターン形成用材料は、 $SiO_{1.2}$ 単位を導入する為のテトラアルコキシシランまたはテトラハロゲン化シランと、必要なオルガノシロキサン単位を導入する為のシリコン化合物、即ち、 $R^1SiO_{1.2}$ 単位を導入する為のオルガノトリアルコキシシランまたはオルガノトリハロゲン化シラン、 $R^1R^2SiO_{1.2}$ 単位を導入する為のジオルガノジアルコキシシランまたはジオルガノジハロゲン化シランまたはジオルガノオリゴシロキサン、 $R^1R^2R^3SiO_{1.2}$ 単位を導入する為のトリオルガノモノアルコキシシランまたはトリオルガノモノハロゲン化シランあるいは、これらシランの部分加水分解物を、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸

あるいは、トリエチルアミンなどの有機塩基を触媒に用いて、共加水分解、あるいは共縮合させることにより容易に合成できる。また、 $R^1R^2R^3SiO_{1.2}$ 単位を導入する場合には、ヘキサオルガノジシラザンなどのシリル化剤を用いてもよい。

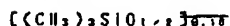
【実施例】

本発明のパターン形成用材料の具体的な製造条件と平均組成式を参考例により示し、ついで本発明の実施例を示す。

（参考例 1）

攪拌機、環流管および温度計を備えた4つ口フラスコに、1-クロロメチルジメチルクロルシラン35.8g、濃塩酸40g、水60g、エタノール20g、トルエン30gを加え、攪拌しつつ70℃に昇温した。これに滴下ロートを用いてテトラエトキシシラン104gを約2時間かけて滴下した。滴下終了後攪拌しつつ約2時間環流を続けた後、水100mlを加え下層を分取した。この下層、すなわち、ポリマー層を

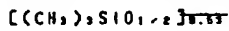
水洗し、加熱共沸によって脱水した後、ヘキサメチルジシラザン20gを加え、6時間攪拌しつつ加熱環流して反応させた。この反応液をろ過後、エバポレーターを用いて溶媒を除去することにより白色固体の粗ポリマーを得た。これをトルエンに溶解して10重量%溶液を調整し、約20倍のメタノール中に投入して再沈澱させた。沈澱をろ過後恒量に達するまで乾燥した。得られたポリマーの軟化温度は200℃以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は29500、分子量分散 $\alpha = M_w/M_n$ （式中 M_n は数平均分子量を意味する）は2.8であった。また、 ^{29}Si -NMRスペクトルから計算される平均組成式は、 $SiO_{1.2}$ 単位を1.0とした場合、



であった。

（参考例 2）

参考例1における1-クロロメチルジメチルクロルシランを1,3-ビス(1-クロロメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン5.78gとヘキサメチルジシロキサン16.2gに置き換え、その他は参考例1同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v=14000$ 、 $\alpha=1.4$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、

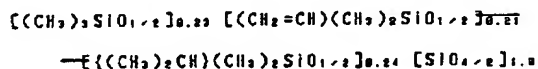


であった。

(参考例 3)

参考例2において1,3-ビス(1-クロロメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンのかわりに1-クロロメチルジメチルモノメトキシシラン13.9gを使用し、ヘキサメチルジシロキサンのかわりにビニルジメチルモノメトキシシラン17.4gを使用し、テトラエトキシシランのかわりにテトラメトキシシラン76gを使用し、その他は参考例2と同様の条

件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v=10200$ 、 $\alpha=3.3$ 、平均組成式が

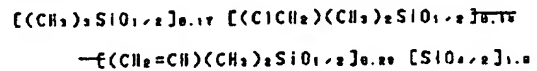


で示されるポリマーが得られた。

(参考例 6)

参考例1において1-クロロメチルジメチルクロルシランのかわりにp-(1-クロロメチル)フェネチルトリクロルシラン43.2gとトリメチルクロルシラン27.1gを使用し、その他は参考例1同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v=26000$ 、 $\alpha=2.6$ のポリマーが得られ、その平均組

成式が



で示されるポリマーが得られた。

(参考例 4)

参考例2において1,3-ビス(1-クロロメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンのかわりに1,3-ビスビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン9.3gを使用し、ヘキサメチルジシロキサン12.2gを使用し、その他は参考例2と同様の条件で反応および精製したところ、軟化温度200℃以上、 $M_v=14400$ 、 $\alpha=2.8$ 、平均組成式が



で示されるポリマーが得られた。

(参考例 5)

参考例2において1,3-ビス(1-クロロメチル)ジシロキサンのかわりに3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン49gとヘキサメチルジシロキサン20.3gを使用し、その他は参考例1と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度150℃以上、 $M_v=6900$ 、 $\alpha=1.9$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、



であった。

(参考例 7)

参考例1において1-クロロメチルジメチルクロルシランのかわりに3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン49gとヘキサメチルジシロキサン20.3gを使用し、その他は参考例1と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度150℃以上、 $M_v=6900$ 、 $\alpha=1.9$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、

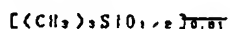


であった。

(参考例 8)

参考例1において1-クロロメチルジメチルクロルシランのかわりに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン24.8gとトリメチルモノメトキシシラン26gを使用し、その他

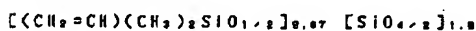
は参考例1と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v = 42000$ 、 $\alpha = 3.2$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、



$-[CH_2=C(CH_3)COO(CH_3)_2SiO_{1.2}]_{0.12} [SiO_{1.2}]_{1.0}$ であった。

(参考例 9)

参考例1において1-クロロメチルジメチルクロルシランのかわりにジメチルビニルクロルシラン30.1gを使用し、ヘキサメチルジシラザンのかわりに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン30gを使用し、その他は参考例1と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v = 17000$ 、 $\alpha = 2.5$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、



であった。

(参考例 10)

が得られ、その平均組成式は、

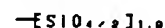
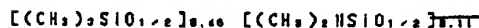


であった。

(参考例 12)

攪拌機、環流管および温度計を備えた4つ口フラスコに、ジメチルイソプロピルクロルシラン17.1g、トリメチルクロルシラン13.6g、濃塩酸40g、水60g、エタノール20g、トルエン30gを加え、攪拌しつつ70℃に昇温した。これに滴下ロートを用いてテトラエトキシシラン104gを約2時間かけて滴下した。滴下終了後攪拌しつつ約2時間環流を続けた後、水100mlを加え下層を分取した。この下層、すなわち、ポリマー層を水洗し、加熱煮沸によって脱水した後、水酸化カリ10mgを加えて4時間加熱環流し、冷却後トリメチルクロルシランで中和した。ついでヘキサメチルジシラザン20gを加え、6時間攪拌しつつ加熱

参考例1において1-クロロメチルジメチルクロルシランのかわりにトリメチルクロルシラン20.3gを使用し、ヘキサメチルジシラザンのかわりに1,3-ジヒドロジェン-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン30gを使用し、その他は参考例1と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v = 38000$ 、 $\alpha = 2.9$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、



であった。

(参考例 11)

参考例10において1,3-ジヒドロジェン-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンのかわりに1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン30gを使用し、その他は参考例10と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v = 45000$ 、 $\alpha = 3.0$ のポリマー

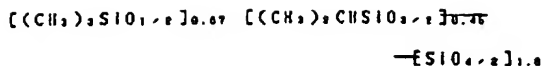
環流して反応させた。この反応液をろ過後、エバポレーターを用いて溶媒を除去することにより白色固体の粗ポリマーを得た。これをトルエンに溶解して10重量%溶液を調整し、約20倍のメタノール中に投入して再沈澱させた。沈澱をろ過後恒量に達するまで乾燥したところ、軟化温度は200℃以上、 $M_v = 13700$ 、 $\alpha = 3.8$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、



であった。

(参考例 13)

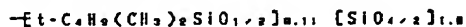
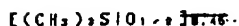
参考例12においてジメチルイソプロピルクロルシランのかわりにイソプロピルトリメキシラン41gを使用し、トリメチルクロルシランのかわりにトリメチルモノメトキシシラン20gを使用し、その他は参考例12と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v = 6400$ 、 $\alpha = 2.5$ のポリマーが得られ、この平均組成式は、



であった。

(参考例 14)

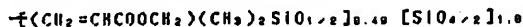
参考例1と同様の装置にヘキサメチルジシロキサン4.1g、メチルビニルジメトキシシラン6.6g、ビニルトリメトキシシラン29.6g、硫酸40g、水60g、エタノール20g、キシレン30gを加え、攪拌しつつ100℃に昇温した。これに滴下ロートを用いてテトラブロビルオキシシラン132gを約2時間かけて滴下した。滴下終了後攪拌しつつ約2時間環流を続けた後、水100mlを加え下層を分取した。この下層、すなわち、ポリマー層を水洗いし、加熱共沸によって脱水した後、水酸化カリウム10mgを加えて4時間加熱環流した後、トリメチルクロルシランで中和した。ついでヘキサメチルジシラザン20gを加え、6時間攪拌しつつ加熱環流して反応させた。この反応液をろ過後、エバポレーターを開いて溶媒を除去するこ



であった。

(参考例 15)

参考例1と同様の装置に参考例1で合成したポリマー14.4g、4-メトキシフェノール0.01g、アクリル酸ナトリウム7.5g、テトラブチルホスホニウムクロライド0.3g、キシレン200gを加え、窒素置換を行ない約6時間加熱環流させ、冷却後、助剤を用いてろ過を行いキシレンを留去すると、軟化温度200℃以上、 $M_v=34300$ 、 $\alpha=2.7$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、

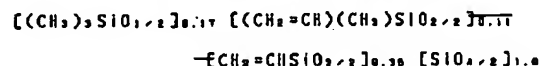


であった。

<実施例1>

参考例1~15で得られたポリマーを酢酸イソアミル(以下「I」という)、メチルイソブチルケトン(以下「M」という)または、n-

ヘプタン(以下「H」という)に10重量%濃度で溶解し、孔径0.2μmのテフロン系フィルターを用いてろ過した。そのろ液をシリコンウェハー上にスピンコート法により約0.4μmの厚さに塗布し、80℃でプリベーク後、加速電圧20kvの電子線照射を行なった。照射後、ウェハーをn-ヘプタンまたはエタノール(以下「E」という)で現像し感度の目安となる初期膜厚の50%が残る電子線照射量 D_{50} (μC/cm²)を求めた。その結果を解像できた最小ライン/スペース(L/S)と共に表1に示した。



であった。

(参考例 16)

参考例14においてヘキサメチルジシロキサンのかわりにトリメチルクロルシラン21.7gを使用し、メチルビニルジメトキシシランのかわりに1-ブチルジメチルクロルシラン7.5gを使用し、ビニルトリメトキシシランを0gとし、他は参考例14と同様の条件で反応および精製をしたところ、軟化温度200℃以上、 $M_v=52000$ 、 $\alpha=2.7$ のポリマーが得られ、その平均組成式は、

ヘプタン(以下「H」という)に10重量%濃度で溶解し、孔径0.2μmのテフロン系フィルターを用いてろ過した。そのろ液をシリコンウェハー上にスピンコート法により約0.4μmの厚さに塗布し、80℃でプリベーク後、加速電圧20kvの電子線照射を行なった。照射後、ウェハーをn-ヘプタンまたはエタノール(以下「E」という)で現像し感度の目安となる初期膜厚の50%が残る電子線照射量 D_{50} (μC/cm²)を求めた。その結果を解像できた最小ライン/スペース(L/S)と共に表1に示した。



	参			考										例					No.				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16							
水リマ—	E	E	E	I	I	E	H	H	E	E	H	E	E	E	E	H							
炭酸液	E	E	E	I	I	E	H	H	E	E	H	E	E	E	E	H							
D ¹⁰ ₅₀ ($\mu\text{e}/\text{cm}^2$)	22	30	17	9	10	8	35	5	3	60	10	110	150	12	75	4							
最小L/S (μs)	0.4	0.4	0.5	0.8	0.7	0.8	0.5	0.9	0.9	0.6	0.7	0.5	0.5	0.8	0.5	0.9							

実施例 1 の方法において参考例 1, 2, 3, 6, 7, 10, 12, 13 もしくは 15 のポリマーを使用し、電子線照射のかわりに CuL 線 13.3 \AA の X 線照射を行い、その他は実施例 1 と同様の条件にして、50% 残膜感度 $D_{50} \text{ (mJ/cm}^2\text{)}$ を求めた。結果を表 2 に示した。

表 2

ポリマー	参 考 例					No.			
	1	2	3	6	7	10	12	13	15
現 像 液	E	E	E	E	H	E	E	E	E
D ⁵ ₅₀ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	350	400	230	190	450	820	920	1120	750

実施例 1 で調製した参考例 6 もしくは 7 のポリマーの 10 重量% 溶液、実施例 1 で調製した参考例 8 もしくは 16 のポリマーの 10 重量% 溶液に増感剤として 2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン（以下「A」という）を 0.2 重量% 添加した溶液または、実施例 1 で調

シリコンウェハーに市販の熱硬化性ポリイミド樹脂ワニス（固形分18重量%）を $2\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、 200°C で1時間、ハードベークを行った。このポリイミド樹脂膜上に、実施例1で用いたポリマーのろ液16種類を各々を約 $0.2\mu\text{m}$ の厚さにスピンコートし、 80°C でブリーベークを行った。これに実施例1と同様の操作で、電子線照射および現像を行ったところ、ポリイミド樹脂膜上に $0.3\sim 0.7\mu\text{m}$ のラインアンドスペースのパターンを形成できた。その後、平行平板型ドライエッチング装置を用いて、酸素イオンによるエッチングを行った（酸素ガス流量 50 sccm 、圧力 5.0 pa 、印加パワー密度 0.05 v/cm^2 、時間25分）。この間、本発明のポリオルガノシロキサン系上層レジストは、膜減りを殆ど起こさず、上層レジストのパターンが下層に忠実に転写され、膜厚約 $2.2\mu\text{m}$ のパターンを形成できた。したがって、形状比は約 $7.3\sim 3.1$ であった。

製した参考例8のポリマーの10重量%溶液に2,4-ジメチルチオキサントン(以下「B」という)を0.2重量%添加した溶液を約0.4 μ m厚でスピコートし、80℃でプリベークしたウェハに500VのXe-Hgランプを用いて遠紫外線を照射し、現像することにより50%残膜感度 $D^{0.5}, \lambda$ (mJ/cm²)を求め、またこれとは別にマスクを用いたコンタクト露光を行い解像できる最小ライン/スペースを求めた結果を、まとめて表3に示した。

表 3

ポリマー	参 考 例 No.				
	6	7	8	9	10
増感剤	-	-	B	A	A
現像液	E	H	H	E	H
$D^{90\%}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	110	220	65	92	60
最小L/S (μm)	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2

＜実施例 5＞

表 4

ポリマー	参 考 例 No.						
	1	3	6	7	8	9	16
増感剤	B	B	-	-	B	A	A
現像液	E	E	E	H	H	E	H
D^{ex}_{90} (mJ/cm^2)	350	300	240	250	200	220	210
最小L/S (μm)	0.6	0.5	0.6	0.5	1.0	0.8	1.0

実施例2のシリコンウェハー上に形成したポリイミド樹脂膜上に、実施例4で用いたパターン形成材料を含む溶液5種を各々スピンコートし、Xe-Hgランプにより、マスクを用いてコンタクト露光を行い、現像後、酸素イオンエッチングを行ったところ、いずれのポリオルガノシロキサン系上層レジストも、膜厚約2.2 μm の厚さで形成できた。したがって、形状比は約2.4~2.2であった。

<実施例 8>

ポリイミド樹脂の下層と、実施例4で用いたパターン形成材料または参考例1もしくは3のポリマーとその0.2重量%の増感剤Bとからなる上層の2層構造を有するシリコンウェハーに、波長248.5nm、2~3 μJ /パルスのKrFエキシマレーザーをステッパーを用いて露光した後、現像し、50%残膜感度 D^{ex}_{50} (mJ/cm^2)と、解像できる最小ライン/スペースを求めた結果を表4に示した。

または架橋剤としての4,4'-ジアジドカルボン(以下「D」という)またはテトラメチロールメタンテトラアクリレート(以下「E」という)2重量%を含有する溶液をスピンコートし、ついでアブリベークしたシリコンウェハーに、超高圧水銀灯により紫外線を照射し50%残膜感度 D^{ex}_{50} (mJ/cm^2)を求め、また、マスクを用いたプロキシミティ露光を行い、解像できる最小ライン/スペースを求めた結果をまとめて表5に示した。

表 5

ポリマー	参 考 例 No.							
	6	7	8	8	9	11	16	16
増感剤	B	-	B	C	-	C	B	C
架橋剤	-	D	-	E	D	-	-	E
現像液	E	H	H	H	E	H	H	H
D^{ex}_{50} (mJ/cm^2)	50	63	20	15	30	50	18	15
最小L/S(μm)	1.1	1.1	1.3	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3

<実施例 7>

実施例6で形成されたポリイミド樹脂層上のパターンを、実施例2と同様の操作で酸素イオンエッチングを行うことにより、ポリオルガノシロキサン系の上層パターン層は殆ど膜厚することなく転写され、膜厚約2.2 μm のサブミクロンパターンを形成することができた。

<実施例 8>

参考例6、7、8、9、11もしくは16のポリマー10重量%と、増感剤(B)もしくはミヒラーケトン(以下「C」という)0.2重量%

<実施例 9>

実施例8で用いたポリマーを含有する溶液8種を各々約0.2 μm の厚さでシリコンウェハー上のポリイミド樹脂層上にスピンコートし、マスクを用いたプロキシミティ露光を行った後、現像したところ0.9~1.2 μm のL/Sがポリイミド樹脂層上に形成でき、これを酸素イオンエッチングを用いて転写することにより、厚さ約2.2 μm のパターンを形成することができた。したがって、形状比は約2.4~1.8であった。

[発明の効果]

本願第1発明のパターン形成材料は、式 $\text{SiO}_{1.5}$ で表わされるシロキサン単位と少なくとも一種のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー敏感基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオルガノシロキサンを主剤としているので、酸素イオンエッチング耐性にすぐれており、そのため膜厚を薄くでき、解像度が高いという長所を有する。

手 続 補 正 書

昭和63年 3月11日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

通

1. 事件の表示

昭和62年 特 許 願 第282638号

2. 発明の名称

パターン形成用材料およびパターン形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋室町二丁目3番16号

名称 トーレ・シリコン株式会社

代表者 森 中 正 巳

(連絡先 電話0436-21-3101特許部)



4. 補正命令の日付

自 発

5. 補正により増加する発明の数

な し

6. 補正の対象

願書の特許願の欄および特許請求の範囲に記載された発明の数の欄



審査 (業)

本願第2発明のパターン形成方法は、上記パターン形成用材料を使用するので解像性にすぐれ、著しく高い形状比を有するサブミクロンのパターンを高精度で形成できるという長所を有する。

本願第3発明のパターン形成方法は、2層レジスト法において上記パターン形成用材料を使用するので、解像性にすぐれ、著しく高い形状比を有するサブミクロンのパターンを高精度で形成できるという長所を有する。

特許出願人 トーレ・シリコン株式会社

7. 補正の内容

(1) 願書の第1頁第1行の「特許 番号 願第」を

「特許 番号 願第 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)」と

補正する。

(2) 願書の第1頁第5行と第6行の間に

「2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3」

を挿入し、発明者の欄以降の各欄の見出しの数字を

1つつ大きくする。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平成2年 2月16日

特許庁長官 吉田 文毅 殿



昭和 62 年特許願第 282638 号(特開平
1-123229 号, 平成 1 年 5 月 16 日
発行 公開特許公報 1-1233 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 6 (2)

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
G03F 7/076 H01L 21/30	511	7124-2H 7376-5F

1. 事件の表示

昭和62年特許願第282638号

2. 発明の名称

パターン形成用材料およびパターン形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋室町二丁目3番16号

名称 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

代表者 森 中 正 巳

(連絡先 電話0438-21-3101特許部)



4. 補正命令の日付

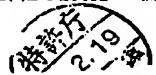
自発

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄



7. 補正の内容

明細書中

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおりに補正する。

(2) 第8頁13~14行

「有機高分子材層」を「有機高分子材料層」と補正する。

(3) 第8頁14~15行

「高エネルギー感応性」を「高エネルギー線感応性」と補正する。

(4) 第9頁3行

「有機高分子材層」を「有機高分子材料層」と補正する。

(5) 第11頁4~5行

「2-(P-アジドベンゾイロキシ)エチル基」を「2-(P-アジドベンゾイロキシ)エチル基」と補正する。

(6) 第12頁18行

「安息酸」を「安息香酸」と補正する。

(7) 第13頁4~5行

「5-ニトロアセフテン」を「5-ニトロアセナフテン」と補正する。

(8) 第18頁14行

「スクトル」を「スペクトル」と補正する。

(9) 第19頁5行

「参考例1同様」を「参考例1と同様」と補

正する。

(10) 第21頁18行

「参考1同様」を「参考例1と同様」と補正する。

平成 2. 8. - 1 発行

2. 特許請求の範囲

1. 式 SiO_x で表わされるシロキサン単位と少なくとも一種のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー線感応基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオルガノシロキサンを主剤とすることを特徴とする、パターン形成用材料。
2. ポリオルガノシロキサン分子中に SiO_x 単位が10～90モル%含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成用材料。
3. ポリオルガノシロキサン分子中にSiが10～85重量%含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項または特許請求の範囲第2項記載のパターン形成用材料。
4. 軟化温度が100℃以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成用材料。
5. 基板上に、一般式 SiO_x で表わされるシロキサン単位と少なくとも一種のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー線感応基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオル

ガノシロキサンを主剤とするパターン形成材料の膜を形成し、ついでその所望の部分を選択的に高エネルギー線照射によって現像液に対して不溶化し、ついで未照射部分を現像液によって除去することを特徴とする、基板上にパターンを形成する方法。

6. 基板上に有機高分子材料層を設け、ついでその上に式 SiO_x で表わされるシロキサン単位と少なくとも一種のオルガノシロキサン単位とから構成され、分子中に少なくとも一つの高エネルギー線感応基を含み、軟化温度が常温以上であり、溶剤可溶性であるポリオルガノシロキサンを主剤とするパターン形成用材料層を設け、ついで高エネルギー線を所望のパターンに従って照射することにより現像液に対して不溶化し、ついで未照射部分を現像液を用いて除去することにより有機高分子材料層上にパターンを形成した後、このパターンをマスクとして、酸素イオンを用いるドライエッチングにより該ポリオルガノシロキサンに覆われていない部分の該有機高分子材料層を除去することを特徴とする、基板上にパターンを形成する方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.